

УДК 539.22.669.24:669.234.001.5

ВЛИЯНИЕ МИКРОДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ НА ПАРАМЕТРЫ ЗЕРНОГРАНИЧНОГО АНСАМБЛЯ В СПЛАВАХ СО СВЕРХСТРУКТУРОЙ $L1_2$

© 2021 г. Е. В. Коновалова^{1, *}, О. Б. Перевалова²

¹Бюджетное учреждение высшего образования Ханты-Мансийского автономного округа – Югры
“Сургутский государственный университет”, Сургут, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук,
Томск, Россия

*E-mail: konovalova_ev@surgu.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 28.05.2021 г.

Микродеформация кристаллической решетки в упорядочивающихся сплавах со сверхструктурой $L1_2$ (Pd_3Fe и Ni_3Mn) исследована методами рентгеноструктурного анализа, спектры специальных границ в зернограничных ансамблях и углы отклонения специальных границ от параметров специальных границ в модели решетки совпадающих узлов – методами сканирующей электронной микроскопии с применением дифракции обратно рассеянных электронов. При уменьшении степени дальнего атомного порядка в исследуемых сплавах возрастает микродеформация кристаллической решетки, что сопровождается увеличением доли специальных границ зерен в зернограничном ансамбле и увеличением углов отклонения этих границ от параметров специальных границ в модели решетки совпадающих узлов.

DOI: 10.31857/S0367676521090209

ВВЕДЕНИЕ

Фазовый переход из неупорядоченной фазы A1 в сверхструктуру $L1_2$ в упорядочивающихся сплавах сопровождается преобразованием их зернограничных ансамблей [1–3]. При этом обнаружено уменьшение среднего размера зерен, связанное с образованием новых границ зерен общего и специального типов. Причиной этого является возникновение внутренних микронапряжений, обусловленное различием параметров кристаллических решеток фаз A1 и $L1_2$ [2]. Анализ распределений границ зерен специального типа в зависимости от обратной плотности совпадающих узлов Σ в сплавах Ni_3Mn и Pd_3Fe в состоянии с ближним и дальним атомным порядком выявил различие в изменении спектра специальных границ при упорядочении и увеличении степени дальнего атомного порядка. В [3] было показано, что в сплаве Ni_3Mn при упорядочении атомов разного сорта и росте степени дальнего атомного порядка происходит уменьшение доли двойниковых границ $\Sigma 3$, а в сплаве Pd_3Fe – увеличение. При упорядочении атомов возможно образование комплексного дефекта упаковки, когда на дефект упаковки накладывается антифазная граница [4]. Это приводит к

увеличению энергии дефекта упаковки в сплаве со сверхструктурой $L1_2$. В чистых металлах [6] и неупорядоченных твердых растворах [2, 3] увеличение энергии дефекта упаковки приводит к уменьшению доли низкоэнергетических двойниковых границ $\Sigma 3$ в спектре границ специального типа. При увеличении энергии дефекта упаковки в упорядоченных твердых растворах можно было бы ожидать уменьшения доли низкоэнергетических специальных границ. Однако в сплаве Pd_3Fe в отличие от сплава Ni_3Mn при атомном упорядочении наблюдается увеличение доли двойниковых границ $\Sigma 3$ в спектре специальных границ. Этот факт дает основание полагать, что в сплавах с дальним атомным порядком не только величина энергии дефекта упаковки влияет на долю специальных границ и на долю двойниковых границ в спектре специальных границ.

Целью настоящей работы является выявление факторов, влияющих на параметры зернограничного ансамбля, а именно, на долю специальных границ в зернограничном ансамбле и на долю двойниковых низкоэнергетических границ в спектре специальных границ в сплавах со сверхструк-

Таблица 1. Температура превращения порядок–беспорядок (T_K), условия (температура) и время отжига, средние размеры зерен, степень дальнего атомного порядка (η)

Сплав	T_K , К	Условия отжига	Время отжига	$\langle d \rangle$, мкм	$\eta \pm 0.02$ [3]
Pd ₃ Fe	910	Ступенчатый отжиг в интервале 923–773 К со скоростью 5° в сутки, далее охлаждение с печью	2 мес.	29	0.91
		Изотермический отжиг при 873 К	175 ч	20	0.87
		Изотермический отжиг при 873 К	350 ч	12	0.70
Ni + 25 ат. % Mn	793	Ступенчатый отжиг в интервале 798–573 К со скоростью 5° в сут, далее охлаждение с печью	2 мес.	43	0.89
Ni + 30 ат. % Mn				22	0.79
Ni + 27 ат. % Mn				20	0.76

турой $L1_2$ с разным значением степени дальнего атомного порядка.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемые в работе сплавы Pd₃Fe и Ni₃Mn характеризуются упорядочением через двухфазную область $A1 + L1_2$. Вариация значения степени дальнего атомного порядка в сплавах достигалась разными способами: отклонением от стехиометрического состава в сплаве Ni₃Mn и изменением режима отжига на упорядочение атомов в сплаве Pd₃Fe. В табл. 1 приведены химические составы исследуемых сплавов и режимы их термообработки.

Методами рентгеноструктурного анализа определялась микродеформация кристаллической решетки (напряжения второго рода $\epsilon = \frac{\Delta d}{d}$, d – параметр кристаллической решетки) [7]. Микродеформация определялась методом аппроксимации по увеличению полуширины рентгеновских пиков относительно сплава с максимальным значением степени дальнего атомного порядка [7]. Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ART X'TRA в излучении Cu K_α . Методами сканирующей электронной микроскопии на приборе Quanta 200 3D была исследована зеренная структура сплавов. С использованием методики дифракции обратно рассеянных электронов были определены параметры границ зерен. Применив критерий Брэндона [8], были определены типы границ зерен, проведена оценка доли специальных границ в зернограничном ансамбле, исследован спектр специальных границ и найдены средние значения экспериментальных углов отклонения параметров границ специального типа от их теоретических значений в модели решетки совпадающих узлов [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные о степени дальнего атомного порядка после упорядочивающих отжигов в сплавах Pd₃Fe и Ni₃Mn приведены в табл. 1. Показано, что в сплаве Pd₃Fe параметр дальнего порядка имеет наибольшее значение после ступенчатого отжига. В сплаве Ni₃Mn стехиометрического состава (Ni + 25 ат. % Mn) значение степени дальнего атомного порядка является наибольшим. Уменьшение степени дальнего атомного порядка наблюдается при росте отклонения от стехиометрического состава.

В исследуемых сплавах независимо от состояния атомного порядка картина зеренной структуры поликристаллов подобна, а именно: границы общего типа образуют замкнутый контур, окаймляя материнское зерно [2]. Внутри материнских зерен расположены границы специального типа.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что полуширина рентгеновских пиков на дифрактограммах в исследуемых сплавах имеет минимальное значение при степени дальнего атомного порядка близкой к единице и растет с уменьшением степени дальнего атомного порядка. Из рис. 1 видно, что микродеформация кристаллической решетки в сплавах Pd₃Fe и Ni₃Mn возрастает при уменьшении степени дальнего атомного порядка. С увеличением микродеформации кристаллической решетки происходит увеличение доли специальных границ в зернограничном ансамбле сплавов со сверхструктурой $L1_2$ как в сплаве Ni₃Mn (рис. 2а), так и в сплаве Pd₃Fe (рис. 2б). Подобный результат для твердых растворов с ближним атомным порядком в сплавах Cu–Al был получен ранее в работе [3]. Таким образом, в поликристаллах независимо от состояния атомного порядка образование границ специального типа является аккомодационным процессом, снижающим уровень внутренних напряжений. Также имеет место уменьшение свободной энергии поликристалла за счет увеличения его эн-

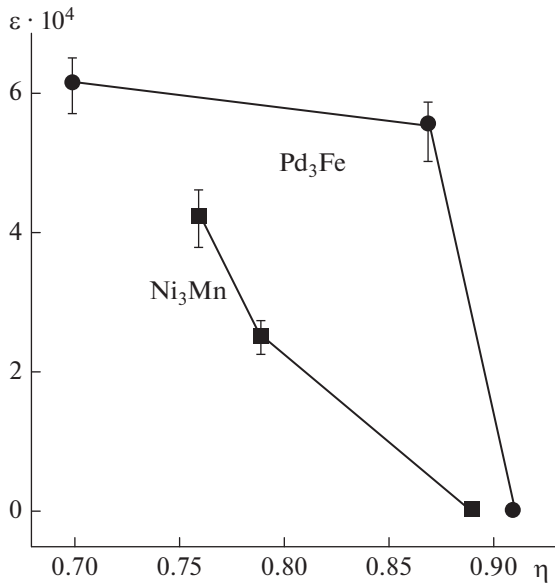


Рис. 1. Зависимость микродеформации кристаллической решетки от степени дальнего атомного порядка.

тропии при формировании в зернограничном ансамбле границ специального типа. В двухфазных $A1 + L1_2$ сплавах со степенью дальнего порядка, меньшей единицы, микродеформация кристаллической решетки или внутренние напряжения второго рода обусловлены разностью параметров решетки фаз $A1$ и $L1_2$ и радиусов атомов элементов сплавов [2].

Если зависимости доли специальных границ от микродеформации решетки в сплавах Ni_3Mn и Pd_3Fe одинаковы (рис. 2), то зависимости доли двойниковых границ $\Sigma 3$ в спектре специальных границ от микродеформации в исследуемых сплавах различаются. В сплаве Ni_3Mn доля границ $\Sigma 3$ с ростом микродеформации увеличивается (рис. 3а), тогда как в сплаве Pd_3Fe (рис. 3б) — уменьшается. Зависимость $\delta_{\Sigma 3} - \epsilon$, наблюдаемая в сплаве Ni_3Mn ,

является типичной и для твердых растворов с ближним атомным порядком, например, для твердых растворов $Cu-Al$, в которых с увеличением концентрации алюминия происходит увеличение микродеформации кристаллической решетки [3, 10]. Возникает вопрос, почему в сплаве Pd_3Fe при увеличении микродеформации решетки ϵ или уменьшении степени дальнего атомного порядка наблюдается другая зависимость $\delta_{\Sigma 3} - \epsilon$, чем в упорядочиваемом сплаве Ni_3Mn и в сплавах с ближним атомным порядком? Одной из причин может быть тот факт, что энергия дефекта упаковки и энергия антифазных границ в сплаве Pd_3Fe меньше, чем в сплаве Ni_3Mn [5]. В [4] было показано, что чем меньше энергия дефекта упаковки и энергия антифазных границ в упорядоченном сплаве, тем больше вероятность образования низкоэнергетических специальных границ $\Sigma 3$, а именно на границах $\Sigma 3$ при упорядочении не образуются зернограничные антифазные границы. Вследствие этого энергия двойниковых границ $\Sigma 3$ при степени дальнего порядка, близкой к единице ($\epsilon = 0$), не увеличивается, и в спектре специальных границ доля низкоэнергетических границ остается преобладающей. Тогда как в сплаве Ni_3Mn при упорядочении происходит увеличение энергии двойниковых границ $\Sigma 3$ на величину энергии зернограничной антифазной границы, и доля низкоэнергетических границ $\Sigma 3$ в спектре специальных границ при степени дальнего порядка, близком к единице ($\epsilon = 0$), уменьшается. Другим фактором, влияющим на долю низкоэнергетических границ $\Sigma 3$ в спектре специальных границ, могут быть среднеквадратичные смещения атомов или напряжения третьего рода. В сплаве Pd_3Fe при уменьшении степени дальнего атомного порядка (увеличении микродеформации кристаллической решетки) происходит уменьшение среднеквадратичных смещений атомов вдоль направления 111 [11], тогда как в сплаве Ni_3Mn — увеличение. Как отмечалось выше, образование низкоэнергетических двойниковых границ

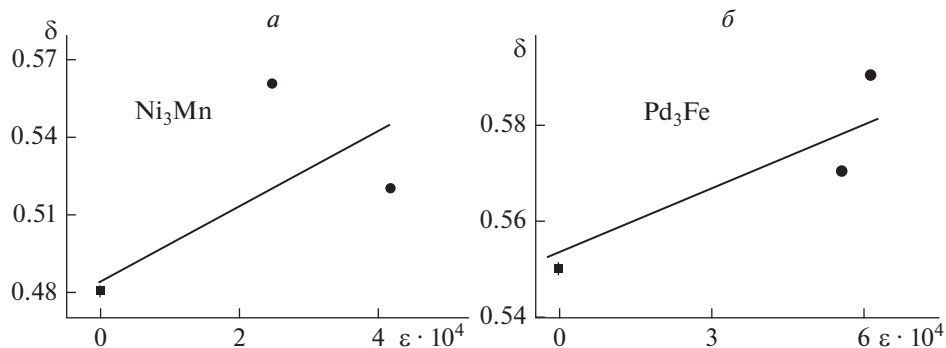


Рис. 2. Зависимости доли границ специального типа от величины микродеформации в сплавах со сверхструктурой $L1_2$.

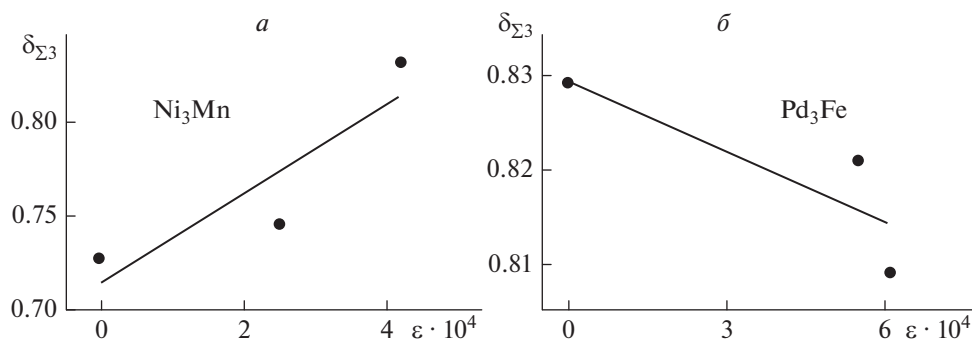


Рис. 3. Зависимости доли двойниковых границ $\Sigma 3$ от величины микродеформации в сплавах со сверхструктурой $L1_2$.

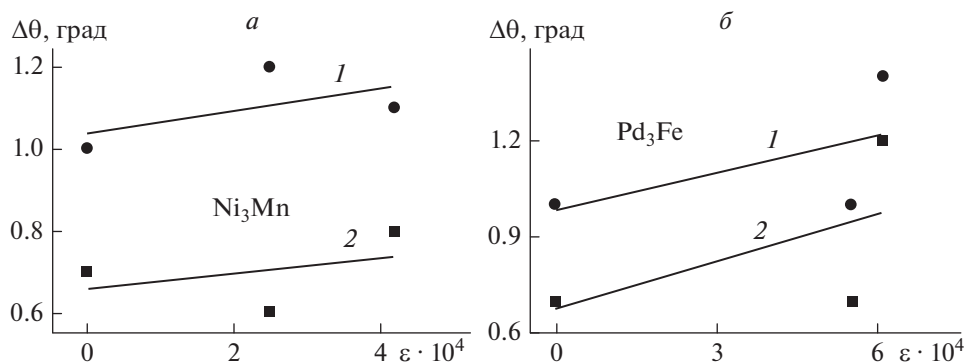


Рис. 4. Зависимости углов отклонения границ специального типа (1) и двойниковых границ $\Sigma 3$ (2) от параметров специальных границ модели решетки совпадающих узлов от величины микродеформации в сплавах со сверхструктурой $L1_2$.

$\Sigma 3$ является аккомодационным процессом, уменьшающим внутренние напряжения. Тогда увеличение доли двойниковых границ $\Sigma 3$ ($\delta_{\Sigma 3}$) с увеличением микродеформации ϵ в сплаве Ni_3Mn на рис. 3а и уменьшение доли двойниковых границ $\Sigma 3$ ($\delta_{\Sigma 3}$) с увеличением микродеформации ϵ в сплаве Pd_3Fe на рис. 3б свидетельствует о взаимосвязи между долей двойниковых границ $\Sigma 3$ и именно напряжениями третьего рода.

На рис. 4 приведены зависимости средних углов отклонений экспериментальных границ специального типа и двойниковых границ $\Sigma 3$ от параметров специальных границ в модели совпадающих узлов от микродеформации. Видно, что с увеличением микродеформации кристаллической решетки происходит увеличение отклонения экспериментальных границ от параметров в модели. Другими словами, атомная структура специальных границ становится неидеальной. Брендон полагал [8], что отклонение углов разориентации и оси поворота от параметров границ в модели решетки совпадающих узлов создается дислокационными малоугловыми границами, налагающимися на бездефектную идеальную границу зерна. Микродеформация кристаллической решетки наряду с другими факторами возникает при увеличении

скалярной плотности дислокаций [7]. Поглощение и испускание дислокаций границами зерен с образованием дефектов в границах зерен – зернограничных линий наблюдалось разными авторами [12–15]. Представленные на рис. 4 зависимости $\Delta\theta$ – ϵ для исследуемых сплавов подтверждают тот факт, что отклонение параметров экспериментальных границ от параметров специальных границ в модели решетки совпадающих узлов обусловлено образованием зернограничных дефектов при испускании и поглощении границами зерен решеточных дислокаций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При уменьшении степени дальнего атомного порядка в сплавах со сверхструктурой $L1_2$ Ni_3Mn и Pd_3Fe возрастает микродеформация кристаллической решетки или напряжения второго рода. Это приводит к увеличению доли границ, близких к специальным, в зернограничных ансамблях исследуемых сплавов и увеличению углов отклонения параметров этих границ от параметров специальных границ в модели решетки совпадающих узлов. Доля низкоэнергетических двойниковых границ $\Sigma 3$ в сплавах Ni_3Mn и Pd_3Fe зависит от

напряжений третьего рода: чем больше напряжения третьего рода, тем больше доля двойниковых границ $\Sigma 3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vidoz A.E., Lazarevic D.P., Cahn R.W.* // Acta Met. 1963. V. 11. P.17.
2. *Перевалова О., Конева Н., Козлов Э.* Зернограничные ансамбли ГЦК твердых растворов на основе Ni, Cu и Pd. Saarbruchen: LAP Lambert Academic Publishing GmbH Co.KG, 2011.
3. *Перевалова О.Б., Коновалова Е.В., Конева Н.А., Козлов Э.В.* Влияние атомного упорядочения на зернограничные ансамбли ГЦК-твердых растворов. Томск: НТЛ, 2014.
4. *Попов Л.Е., Конева Н.А., Терешко И.В.* Деформационное упрочнение упорядоченных сплавов. М.: Металлургия, 1979.
5. *Перевалова О.Б., Коновалова Е.В., Конева Н.А., Козлов Э.В.* // ФММ. 1999. Т. 88. № 6. С. 68.
6. *Копецкий Ч.В., Орлов А.Н., Фионова Л.К.* Границы зерен в чистых металлах. М.: Наука, 1987.
7. *Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСиС, 1994.
8. *Brandon D.G.* // Acta Met. 1966. V.14. P. 1479.
9. *Bollmann W.* Crystal defects and crystalline interfaces. Berlin—Heidelberg—N.Y.: Springer, 1970. 254 p.
10. *Коновалова Е.В., Перевалова О.Б., Конева Н.А., Козлов Э.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 3. С. 425; *Konvalova E.V., Perevalova O.B., Koneva N.A., Kozlov E.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 3. P. 397.
11. *Коновалова Е. В., Перевалова О.Б., Конева Н.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 6. С. 792; *Konvalova E.V., Perevalova O.B., Koneva N.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 6. P. 715.
12. *Орлов Л.Г.* // ФТТ. 1967. Т. 9. № 8. С. 2345.
13. *Валиев Р.З., Герцман В.Ю., Кайбышев О.А., Сергеев В.И.* // Металлофизика. 1983. Т. 5. № 2. С. 94.
14. *Перевалова О.Б., Конева Н.А.* // ФММ. 2003. Т. 95. № 4. С. 106.
15. *Коновалова Е.В., Перевалова О.Б., Конева Н.А., Козлов Э.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 6. С. 315.

Effect of the microdistortions of the crystal lattice on parameters of the grain-boundary ensemble alloys with superstructure $L1_2$

E. V. Konvalova^{a,*}, O. B. Perevalova^b

^a*Surgut State University, Surgut, 628400 Russia*

^b*Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634021 Russia*

**e-mail: konvalova_ev@surgu.ru*

The grain structure and parameters of the solid solution in Pd₃Fe and Ni₃Mn with the superstructure $L1_2$ have been investigated by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy using electron backscatter diffraction. It is found that an increase microdistorsions of crystal lattices leads to an increase in the proportion of boundaries of a special type in the grain boundary ensemble and increases their deviations from theoretical parameters of coincidence site lattice model.